

## PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 99/59527 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **A2** A61K 7/00 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1999 (25.11.99)

PCT/EP99/01084 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1999 (19.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 22 041.3

16. Mai 1998 (16.05.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 10 D, CH-3182 Überstorf (CH). CHASSOT, Laurent [CH/CH]; La Chapellenie, CH-1724 Praroman (CH).

(74) Gemeinsamer Vertreter: WELLA AKTIENGE-SELLSCHAFT; Berliner Allee 65, D-64274 Darmstadt (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: OXIDIZING HAIR COLORING AGENTS CONTAINING 2,5-DIAMINO-1-PHENYLBENZENE DERIVATIVES AND NOVEL 2,5-DIAMINO-1-PHENYLBENZENE DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: 2,5-DIAMINO-1-PHENYLBENZOL-DERIVATE ENTHALTENDE OXIDATIONSHAARFÄRBEMITTEL SOWIE NEUE 2,5-DIAMINO-1-PHENYLBENZOL-DERIVATE

$$\begin{array}{c}
R8 \\
R9 \\
R10
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R6 \\
NR_1R_2 \\
R5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R5 \\
R4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
(1) \\
R3 \\
\end{array}$$

(57) Abstract

The invention relates to oxidizing agents for coloration of keratin fibers, especially hair, based on a combination of developer-coupler substances, characterized in that they contain at least one 2,5-diamino-1-phenylbenzene derivative of general formula (I) as a developer substance. The invention also relates to novel 2,5-diamino-1-phenylbenzene derivatives according to formula (I), wherein at least one of the radicals R1-R10 is different from hydrogen.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Entwicklersubstanz mindestens ein 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivat der allgemeinen Formel (I) enthalten, sowie neue 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate gernäß Formel (I), in denen mindestens einer der Reste R1 bis R10 von Wasserstoff verschieden ist.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AL | Albanien                     | ES | Spanien                     | LS | Lesotho                     | SI  | Slowenien              |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|-----|------------------------|
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                    | LT | Litauen                     | SK  | Slowakei               |
| ΑT | Österreich                   | FR | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SIN | Senegal                |
| ΑU | Australien                   | GA | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ  | Swasiland              |
| ΑZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich      | MC | Мопасо                      | TD  | Tschad                 |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                    | MD | Republik Moldau             | TG  | Togo                   |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | TJ  | Tadschikistan          |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM  | Turkmenistan           |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TR  | Türkei                 |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                      | ML | Mali                        | TT  | Trinidad und Tobago    |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                      | MN | Mongolei                    | UA  | Ukraine                |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG  | Uganda                 |
| BY | Belarus                      | IS | <b>Island</b>               | MW | Malawi                      | US  | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada                       | IT | <b>Italien</b>              | MX | Mexiko                      |     | Amerika                |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                       | NE | Niger                       | UZ  | Usbekistan             |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN  | Vietnam                |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgislatan                 | NO | Norwegen                    | YU  | Jugoslawien            |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | ZW  | Zimbabwe               |
| CM | Kamerun                      |    | Korea                       | PL | Polen                       |     |                        |
| CN | China                        | KR | Republik Korea              | PT | Portugal                    |     |                        |
| CU | Kuba                         | KZ | Kasachstan                  | RO | Rumänien                    |     |                        |
| CZ | Tschechische Republik        | LC | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |     |                        |
| DE | Deutschland                  | LI | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |     |                        |
| DK | Dänemark                     | LK | Sri Lanka                   | SE | Schweden                    |     |                        |
| EE | Estland                      | LR | Liberia                     | SG | Singapur                    |     |                        |

09/02/2003, EAST Version: 1.04.0000

1

### Beschreibung

# 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate enthaltende Oxidationshaarfärbemittel sowie neue 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz/Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate enthalten sowie neue 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate.

Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol und Derivate des m-Phenylendiamins zu nennen sind.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwellechtheit, Säureechtheit und Reibeechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen

(چ

Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Mit den derzeit eingesetzten Färbemitteln ist es jedoch nicht möglich, die vorgenannten Anforderungen in allen Punkten zu erfüllen.

Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Entwicklersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Maße erfüllen.

Hierzu wurde nun gefunden, daß 1,4-Diaminobenzol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Entwicklerkomponenten gestellten Anforderungen in besonders hohem Maße erfüllen. So werden unter Verwendung dieser Entwicklerkomponenten mit den bekannten Kupplerkomponenten farbstarke Farbnuancen erhalten, die außerordentlich lichtecht und waschecht sind.

Gegenstand der vorliegende Erfindung sind Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche als Entwicklersubstanz 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate der allgemeinen Formel (I),

ڔ

3

$$R8$$
 $R6$ 
 $R10$ 
 $R5$ 
 $R5$ 
 $R5$ 
 $R4$ 

worin

R1, R2, R3 und R4

unabhängig voneinander Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkylgruppe darstellen, oder R1und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtglidrieger aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens zwei der Reste R1 bis R4 Wasserstoff bedeuten;

R5

Halogenatom, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe ist; unabhängig voneinander Wasserstoff, ein

gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einem

R6,R7,R8,R9,R10

Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe, eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe,

eine - $C(O)CF_3$ -Gruppe, eine - $Si(CH_3)_3$ -Gruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_3$ - $C_4$  Dihydroxyalkyl-

4

gruppe, eine -CH=CHR11-Gruppe, eine  $-(CH_2)_p - CO_2R12 - Gruppe \ oder \ eine - (CH_2)_p - R13 - Gruppe \ mit \ p= 1,2,3 \ oder \ 4, \ eine - C(R14) = NR15 - Gruppe \ oder \ eine \ C(R17) H - NR18R19 - Gruppe \ bedeuten, \ oder \ zwei \ nebeneinanderliegende \ Reste \ R6 \ bis \ R10 \ eine -O-CH2-O-Brücke \ bilden;$ 

R11 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer

Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO<sub>2</sub>R12-

Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;

R12, R14 und R17 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

R13 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R15, R18 und R19 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer

Hydroxygruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, einer  $C_3$ - $C_4$ -Dihydroxyalkylgruppe

oder einem Rest der Formel

R16 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer

Hydroxygruppe ist;

oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthalten.

Als Verbindungen der Formel (I) können beispielweise genannt werden: 2,5-Diamino-1-phenyl-benzol; 2,5-Diamino-1- (4-bromophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-ethenylphenyl)- benzol; 2,5-Diamino-1-(2,3,4-trimethoxy-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,4-diamino-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,4-dihydroxy-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,4-dimethylaminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,4-methoxyphenyl)-benzol; 2,5-Diamino-1-(2,5-di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,5-diaminophenyl)-

benzol; 2,5-Diamino-1-(2,5-dihydroxy-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,5dimethoxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,5-dimethylaminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,6-di(2-hydroxyethyl)-aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,6-diaminophenyl)-benzol; 2,5-Diamino-1-(2,6-dihydroxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,6-dimethoxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2,6dimethylaminophenyl)benzol;2,5-Diamino-1-(2-(bromomethyl)phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-amino-5-hydroxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-carbonsäurephenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-chlor-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-di(2hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-dimethylaminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-fluoro-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2formylphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-hydroxy-5-amino-phenyl)-benzol; 2,5-Diamino-1-(2hydroxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-methylphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-nitrophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-trifluoromethyl-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3,5-di(2hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3,5-dihydroxy-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3,5dimethoxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3,5-dimethylaminophenyl)benzol ; 2,5-Diamino-1-(3-aminophenyl)-benzol; 2,5-Diamino-1-(3-bromophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-carbonsäurephenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3chlorophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-dimethylaminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3fluorophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-formylphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3nitrophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-trifluoromethylphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(methylthio)phenyl)-

benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-(trimethylsilyl)phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-acetylphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-chlorophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-dimethylaminophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-ethoxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4fluorophenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-formylphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-methylphenyl)benzol; 2,5-Diamino-1phenylbenzol; 2,5-Diamino-4-chlor-1-phenylbenzol; 2,5-Diamino-4methoxy-1-phenylbenzol; 2,5-Diamino-4-methyl-1-phenylbenzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,4-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,5-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,6-dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-amino-5-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3,5-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-hydroxy-5aminphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol;2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1phenylbenzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,5-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,5-dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,6-dimethoxyphenyl)benzol;2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-amino-5hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-4aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-5aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol;

2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-hydroxyethyl)amino-1-phenylbenzol; 2-Amino-5-(2hydroxyethyl)methylamino-1-phenylbenzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,5-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,5dimethoxyphenyl)benzol;2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,6dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-amino-5hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(3-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(3-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-aminophenyl)benzol;

2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-(2-methoxyethyl)amino-1-phenylbenzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2,3-difluoro-4-heptylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2,3-difluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4,6-trimethylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-dichlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,5diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,5dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,6difluorophenylbenzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,6dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,6dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-((bis(1methylethyl)amino)-carbonyl)phenyl)benzol; 2-Amino=5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-((bis(1-methylethyl)amino)-carbonyl)-3-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-(bromomethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-(diethylamino)carbonyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-amino-5-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-fluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2-formyl-4-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2-formyl-4-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2-formyl-5-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2-formylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-nitrophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-trifluoromethylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,4-dichlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5-dichlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-(acetylamino)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-bromophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-chloro-4fluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-fluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-formylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-nitrophenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-trifluoromethylphenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(bromomethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(methylthio)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(4-(trimethylsilyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(4-acetylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-bromophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4chloro-3-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-ethenylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-fluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-formylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-iodophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-methyl-3-nitrophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyöethyl)amino-1-(4-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(5-bromo-2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(5-chloro-2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-(5-formyl-2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2hydroxyethyl)amino-1-phenylbenzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,3-difluoro-4-heptylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,3-difluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4,6-trimethylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4dichlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,5dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,6difluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,6dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-((bis(1methylethyl)amino)-carbonyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-(bromomethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(2-(diethylamino)carbonyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-fluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(2-formyl-4-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(2-formyl-4-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(2-formyl-5-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(2-formylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-nitrophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-trifluoromethylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3,4-dichlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5dichlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-(acetylamino)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-bromophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-chloro-4fluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-fluorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-formylphenyl)benzol;

2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-nitrophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(3-trifluoromethylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(bromomethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(methylthio)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(trimethylsilyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-acetylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-bromophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol;2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4chloro-3-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4ethenylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4ethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4fluorophenyl)benzol: 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4formylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4iodophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methyl-3nitrophenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(5-bromo-2methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(5-chloro-2methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-di(2-methoxyethyl)amino-1-(5-formyl-2methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-dimethylamino-1-phenylbenzol;

14

2-Amino-5-methylamino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5methylamino-1-(2,4-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2,4-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2,5-diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2,5-dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2,6-dimethoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5methylamino-1-(2-amino-5-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2-hydroxy-4aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5methylamino-1-(2-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(3,5diaminophenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(3,5-dihydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(3-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5methylamino-1-(3-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5methylamino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(3methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(4-aminophenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol; 2-Amino-5methylamino-1-(4-chlorophenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(4hydroxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 2-Amino-5-methylamino-1-(4-methylphenyl)benzol; 2-Amino-5methylamino-1-phenylbenzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-bromophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1- (4ethenylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,3,4trimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,4di(2-hydroxyethyl)-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,4-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,4-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)-

amino-1-(2,4-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,5-di(2-hydroxyethyl)-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,5-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3dihydroxypropyl)amino-1-(2,5-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3dihydroxypropyl)amino-1-(2,5-dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3dihydroxypropyl)amino-1-(2,5-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2.3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,6-di(2-hydroxyethyl)-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,6-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2.3-dihydroxypropyl)amino-1-(2.6-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,6-dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2,6-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-(bromomethyl)phenyl)-benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-amino-5hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-di(2hydroxyethyl)-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3dihydroxypropyl)amino-1-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol: 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-methylphenyl) benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(2-trifluoromethylphenyl)benzol;

5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3,5-di(2-hydroxyethyl)-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3,5-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3,5-dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3,5-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-bromophenyl)benzol: 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(3-trifluoromethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-(methylthio)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-(trimethylsilyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-acetylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-di(2hydroxyethyl)-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)-

amino-1-(4-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-ethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1-(4methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2,3-dihydroxypropyl)amino-1phenylbenzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1- (4-bromophenyl)benzol: 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1- (4-ethenylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,5-di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,5-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,5-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(2,5-dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(2,5-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(2,6-di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,6-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,6-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(2,6-dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(2,6-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(2-(bromomethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(2-amino-5-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(2-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-

amino-1-(2-chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-formylphenyl)benzol: 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-trifluoromethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5di(2-hydroxyethyl)-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-bromophenyl)benzol: 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-carbonsäurephenyl)benzol: 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3fluorophenyl)benzol: 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-hydroxy-5aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-trifluoromethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol;

5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(methylthio)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(trimethylsilyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-acetylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2hydroxyethyl)amino-1-(4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4di(2-hydroxyethyl)aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-dimethylaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4ethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-hydroxyethyl)amino-1-phenylbenzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,3,4trimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,5diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,5dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2,6dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-amino-5hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2methoxyethyl)amino-1-(3,5-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2methoxyethyl)amino-1-(3-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(3-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(4aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-(2methoxyethyl)amino-1-phenylbenzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,3-difluoro-4-heptylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,3-difluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4,6trimethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4dichlorophenyl)benzol: 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,4dihydroxyphenyl)benzol;5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,5dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2,6difluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2.6dimethoxyphenyl)benzol: 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-((bis(1methylethyl)amino)-carbonyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-((bis(1-methylethyl)amino)-carbonyl)-3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-(bromomethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-(diethylamino)carbonyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-chlorophenyl)benzol;

5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-formyl-4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-formyl-4-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-formyl-5-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2hydroxyethyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(2-trifluoromethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,4dichlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5dichlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3,5dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-(acetylamino)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-bromophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1=(3-chloro-4fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2hydroxyethyl)amino-1-(3-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(3-trifluoromethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(bromomethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(422

(hydroxymethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(methylthio)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-(trimethylsilyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4acetylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-bromophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-chloro-3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-ethenylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-ethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2hydroxyethyl)amino-1-(4-fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-iodophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-methyl-3nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(4-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(5-bromo-2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(5-chloro-2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-hydroxyethyl)amino-1-(5-formyl-2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,3-difluoro-4heptylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,3difluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4,6trimethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4dichlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,4dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,5dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,6difluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2,6dimethoxyphenyl)benzol: 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-((bis(1methylethyl)amino)-carbonyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-((bis(1-methylethyl)amino)-carbonyl)-3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-(bromomethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-(diethylamino)carbonyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-chlorophenyl)benzol: 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-fluorophenyl)benzol: 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-formyl-4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-formyl-4-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-formyl-5-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(2-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(2-nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(2-trifluoromethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3,4-dichlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5-dichlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3,5dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-(acetylamino)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3bromophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3chloro-4-fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-fluoro-

phenylbenzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(3-nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(3-trifluoromethylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(bromomethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 5-Amino-2-dj(2methoxyethyl)amino-1-(4-(hydroxymethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(methylthio)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-(trimethylsilyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-acetylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-bromophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4chloro-3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-ethenylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-ethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-fluorophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-formylphenyl)benzol; 5-Amino-2di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2methoxyethyl)amino-1-(4-iodophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methyl-3-nitrophenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(4-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(5-bromo-2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1-(5-chloro-2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-di(2-methoxyethyl)amino-1(5-formyl-2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-dimethylamino-1-phenylbenzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2,3,4-trimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2,4-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2methylamino-1-(2,4-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2,5-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2,5-dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2,6-dimethoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2-amino-5-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2methylamino-1-(2-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2hydroxy-4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2-hydroxy-5aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(2-methylphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(3,5-diaminophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(3,5-dihydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(3-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(3-hydroxy-5-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(3hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(3-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(4-(dimethylamino)phenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)benzol; 5-Amino-2methylamino-1-(4-aminophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(4carbonsäurephenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(4-chlorophenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(4-hydroxyphenyl)benzol; 5-Amino-2methylamino-1-(4-methoxyphenyl)benzol; 5-Amino-2-methylamino-1-(4methylphenyl)benzol und 5-Amino-2-methylamino-1-phenylbenzol.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen (i) R1 und R2 oder R3 und R4 oder alle Reste R1 bis R4 Wasserstoff bedeuten und/oder (ii) 4 der Reste R6 bis R10 gleich Wasserstoff sind und der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer

 $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-Gruppe oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkyl-Gruppe ist und/oder (iii) R5 Wasserstoff bedeutet.

Besonders hervorragend im Sinne der Gesamterfindung geeignete 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate der Formel (I) sind 2,5-Diamino-1-phenyl-benzol; 2,5-Diamino-1-(3-nitro-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-methoxy-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-methoxy-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-methyl-phenyl)-benzol; 2,5-Diamino-1-(4-methyl-phenyl)-benzol; 2,5-Diamino-1-(4-methyl-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-chlor-phenyl)benzol und 2,5-Diamino-1-(4-chlor-phenyl)benzol, oder deren physiologisch verträgliche Salze.

Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

Das 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivat der Formel (I) ist in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

Als Kupplersubstanzen kommen vorzugsweise 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-

pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diaminobenzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxyessigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlorphenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxybenzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxyphenol, 3.4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diaminobenzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol,7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion in Betracht.

Obwohl die vorteilhaften Eigenschaften der hier beschriebenen Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) es nahelegen, diese als alleinige Entwicklersubstanz zu verwenden, ist es selbstverständlich auch möglich, die Diaminobenzol-Derivate der Formel (I) gemeinsam mit bekannten Entwicklersubstanzen, wie zum Beispiel 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, beispielsweise 4-Amino-3-methylphenol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol oder Tetraaminopyrimidinen, einzusetzen.

Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5,0 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Uberschuß oder Unterschuß

WO 99/59527 PCT/EP99/01084

29

(beispielsweise in einem Verhältnis (Kuppler : Entwickler) von 1:2 bis 1:0,5) vorhanden sind.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, beispielsweise 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche direktziehende Farbstoffe, zum Beispiel Triphenylmethanfarbstoffe wie 4-[(4'-aminophenyl)-(4'imino-2",5"cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510) und 4-[(4'amino-3'-methyl-phenyl)-(4"-imino-3"-methyl-2",5"cyclohexadien-1"-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), aromatische Nitrofarbstoffe wie 4-(2'hydroxyethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol und 1-[(2'-Ureidoethyl)amino-4-nitrobenzol, Azofarbstoffe wie 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805) und Dispersionsfarbstoffe wie beispielsweise 1,4-Diaminoanthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoantrachinon, enthalten. Die Färbemittel können diese-Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4,0 Gewichtsprozent enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind,
auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder
anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt
werden.

30

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein. Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wäßrige oder wäßrigalkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Ubliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie hohere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichts31

prozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3-bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2, vorzugeweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares

beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel mit einem Gehalt an DiaminobenzolDerivaten der Formel (I) als Entwicklersubstanz ermöglichen Färbungen
mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit,
Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen
Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Färbemittel je nach Art und
Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette
verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune,
purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt.
Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität
aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Färbemittel gemäß
der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel
insbesondere auch eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht
vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Die in dem erfindungsgemäßen Mittel verwendeten 2,5-Diamino-1phenylbenzol-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und
ermöglichen Färbungen mit hoher Farbintensität und ausgezeichneter
Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und
Reibeechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete
Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der vorstehend
beschriebenen Färbemittel, auf.

33

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate der Formel (I) oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze, in denen mindestens einer der Reste R1 bis R10 von Wasserstoff verschieden ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von bekannten Syntheseverfahren, beispielsweise dem in den Ausführungsbeispielen beschriebenen Verfahren, erfolgen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

### Beispiele

Beispiel 1: Synthese von 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivaten der Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

A. Synthese von 2,5-tert,-Butyloxycarbonylamino-brombenzol
15,65g (0,07 mol) Brom-p-phenylendiamin-Hydrochlorid und 32,7 g
(0,15 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 250 ml
2N Natriunhydroxide und 250 ml Trifluortoluol gelöst und auf 45 °C
erwärmt. Die Reaktionmischung wird 3 Tage gerührt. Schrittweise werden
noch insgesamt 30 g (0,14 mol) Di-tert.-butyl-dicarbonat zugegeben.
Anschließend wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige
Phase noch zweimal mit 100ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten
Extrakte weren eingedampft und der Rückstand in 200 ml Hexan

aufgenommen. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 ml Hexan nachgewaschen.

Es werden 18,6 g (82 % der Theorie) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylaminobrombenzol mit einem Schmelzpunkt von 130 °C erhalten.

B. Synthese von 2.5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivaten der Formel (I) 3,3 g (0,01 mol) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-brombenzol aus Stufe A und 0,013 mol der entsprechenden Borsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 40 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 15 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

### a. 2.5-Diamino-1-phenylbenzol-dihydrochlorid

Verwendete Borsäure: Benzolborsäure

Ausbeute: 1,8 g (= 72 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 250 °Celsius (farblose Kristalle)

### CHN-Analyse:

| $(C_{12}H_{14}N_2CI_2)$ | % C   | % H  | % N   |
|-------------------------|-------|------|-------|
| berechnet:              | 56,05 | 5,49 | 10,89 |
| gefunden:               | 55,95 | 5,46 | 10,58 |

PCT/EP99/01084 WO 99/59527

35

#### b. 2.5-Diamino-1-(3-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Borsäure: 3-Nitro-benzolborsäure

Ausbeute: 1,9 g (= 65 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 245 °Celsius (farblose Kristalle)

#### CHN-Analyse:

| $(C_{12}H_{13}N_3O_2Cl_2)$ | % C   | % H  | % N   |
|----------------------------|-------|------|-------|
| berechnet:                 | 47,70 | 4,34 | 13,91 |
| gefunden:                  | 47,89 | 4,28 | 13,78 |

#### c. 2,5-Diamino-1-(3-methoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Borsäure: 3-Methoxy-benzolborsäure

Ausbeute: 2,01g (= 72 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 255 °Celsius (farblose Kristalle)

## CHN-Analyse:

| $(C_{13}H_{16}N_2OCl_2)$ | % C   | % H  | % N  |
|--------------------------|-------|------|------|
| berechnet:               | 54,37 | 5,62 | 9,75 |
| gefunden:                | 54,25 | 5,59 | 9,60 |

#### d. 2.5-Diamino-1-(4-methoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Borsäure: 4-Methoxy-benzolborsäure

Ausbeute: 2,2 g (= 77 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 250 °Celsius (farblose Kristalle)

#### CHN-Analyse:

| $(C_{13}H_{16}N_2OCl_2)$ | % C   | % H  | % N  |
|--------------------------|-------|------|------|
| berechnet:               | 54,37 | 5,62 | 9,75 |
| gefunden:                | 54,51 | 5,32 | 9,64 |

#### e. 2.5-Diamino-1-(3-amino-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Borsäure: 3-Amino-benzolborsäure

Ausbeute: 0,6 g (= 20 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 260 °Celsius (farblose Kristalle)

36

#### CHN-Analyse:

| $(C_{12}H_{16}N_3CI_3)$ | % C   | % H  | % N   |
|-------------------------|-------|------|-------|
| berechnet:              | 46,7  | 5,23 | 13,61 |
| gefunden:               | 46,47 | 5,48 | 11,94 |

# C. Synthese von N.N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2.5-diamino-1-phenylborsäure

Die N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-phenylborsäure werden durch Umsetzung von N,N'-Bis(tert-Butoxycarbonyl)-2,5-diamino-1-brombenzol mit tert-Butyllithium und Trimethylborate dargestellt. Die experimentelle Vorschrift dieser Herstellungsmethode wird von J. M. Tour und J. J. S: Lamba in J. Am. Chem. Soc.1994,116 Seite 11723 beschrieben.

#### D. Synthese von 2.5-Diamino-1-(phenyl)-benzolen

0,035 g (0,0001 mol) 2,5-tert.-Butyloxycarbonylamino-1-phenylborsäure aus Stufe C und 0,00015 mol des entsprechenden Bromderivates werden unter Argon in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,005 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,000005 mol) und 0,13 ml 2N Kaliumcarbonat-lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 10 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether/Essigsäureethylester (9:1) gereinigt. Das so erhaltene Produkt wird in 4 ml Ethanol auf 50 °C erwärmt.

09/02/2003, EAST Version: 1.04.0000

WO 99/59527

37

Anschließend werden zur Herstellung des Hydrochlorides 1,5 ml einer 2,9 molaren ethanolische Salzsäurelösung zugetropft. Der Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 1 ml Ethanol gewaschen und sodann getrocknet.

a. 2.5-Diamino-1-(4-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (80 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 230 (100)

b. 2.5-Diamino-1-(4-chlor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-chlor-benzol

Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 219 (100)

c. 2,5-Diamino-1-(4-trifluormethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-trifluormethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 253 (100)

d. 2.5-Diamino-1-(4-cyan-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-cyan-benzol

Ausbeute: 0,025 g (90 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 210 (100)

e. 2,5-Diamino-1-(4-methyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-methyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (92 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 199 (100)

f. 2.5-Diamino-1-(4-hydroxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 4-Brom-phenol

Ausbeute: 0,025 g ( 92 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 201 (100)

g. 2.5-Diamino-1-(4-amino-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 4-Brom-anilin

38

Ausbeute: 0,025 g ( 90 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 200 (100)

h. 2.5-Diamino-1-(4-carbonsäure-ethylester-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-benzoesäure-ethylester

Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 257 (100)

i. 2.5-Diamino-1-(3-nitro-4-trifluormetyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-nitro-4-trifluormethyl-benzol

Ausbeute: 0.025 g (65 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 298 (100)

j. 2,5-Diamino-1-(4-phenoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-phenoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 70 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 277 (100)

k. 2.5-Diamino-1-(2-methoxy-5-cyan-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methoxy-5-cyan-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 80 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 240 (100)

I. 2.5-Diamino-1-(3-nitro-4-methyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-nitro-4-methyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 244 (100)

m. 2.5-Diamino-1-(2-nitro-4-methyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-nitro-4-methyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 244 (100)

n. 2.5-Diamino-1-(3-trifluormethyl-4-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-trifluormethyl-4-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 67% der Theorie)

39

Masspektren MH<sup>+</sup> 298 (100)

o. 2.5-Diamino-1-(2.4-dimethoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,4-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 245 (100)

p. 2.5-Diamino-1-(2-methyl-3-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methyl-3-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 244 (100)

q. 2.5-Diamino-1-(3.4-dimethoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3,4-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 245 (100)

r. 2,5-Djamino-1-(2,5-dimethoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,5-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 245 (100)

s. 2,5-Diamino-1-(2-methyl-4-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methyl-4-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 244 (100)

t. 2,5-Diamino-1-(2-methyl-5-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methyl-5-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (78 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 244 (100)

u. 2,5-Diamino-1-(4-(1-oxy-pentyl)-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-(4-Brom-phenyl)-1-pentan-1-one

Ausbeute: 0,025 g (73 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 269 (100)

40

#### v. 2.5-Diamino-3-(biphenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 3-Brom-biphenyl

Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 261 (100)

#### w. 2.5-Diamino-1-(2.5-dimethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,5-dimethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (89 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 213 (100)

#### x. 2.5-Diamino-1-(2-chlor-5-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-chlor-5-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (73 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 265 (100)

#### v. 2.5-Diamino-1-(2-methyl-4-hydroxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methyl-4-hydroxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 215 (100)

#### z. 2,5-Diamino-1-(indan-1-on-5-yl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 5-Brom-indan-1-on

Ausbeute: 0,025 g ( 80 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 239 (100)

#### a'. 2,5-Diamino-1-(2-methyl-4-methoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methyl-4-methoxyy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 229 (100)

# b'. 2.5-Diamino-1-(2.4-dichloro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,4-dichloro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektren M<sup>+</sup> 253 (100)

41

#### c'. 2.5-Diamino-1-(2.3-methylendioxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,3-methylendioxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 229 (100)

#### d'. 2.5-Diamino-1-(3-trifluormethyl-4-chlor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-trifluormethyl-4-chlor-benzol

Ausbeute: 0,025 g (70 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 287 (100)

#### e'. 2.5-Diamino-1-(3.5-dimethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3,5-dimethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (88 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 213 (100)

#### f'. 2,5-Diamino-1-(3,4-dimethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3,4-dimethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (88 % der Theorie)

Masspektren M<sup>+</sup> 212 (100)

#### a'. 2.5-Diamino-1-(3-chlor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-chlor-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 86 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 219 (100)

#### h', 2.5-Diamino-1-(3-trifluormethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-trifluormethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> (+ CH<sub>3</sub>CN) 294 (100)

#### i'. 2,5-Diamino-1-(2-methoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (87 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 215 (100)

WO 99/59527

42

PCT/EP99/01084

#### i'. 2.5-Diamino-1-(4-ethoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-ethoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 229 (100)

#### k'. 2.5-Diamino-1-(4-fluor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-fluor-benzol

Ausbeute: 0,025 g (91 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 203 (100)

#### l'. 2,5-Diamino-1-(4-carboxamid-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 4-Brom-benzamid

Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 228 (100)

#### m'. 2.5-Diamino-1-(2-nitro-4-methoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-nitro-4-methoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (75 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 260 (100)

#### n'. 2.5-Diamino-1-(1-acetyl-2,3-dihydroindol-5-yl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Acetyl-2,3-dihydro-5-brom-indol

Ausbeute: 0,025 g (73 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 268 (100)

#### o'. 2.5-Diamino-1-(2.4-dimethoxy-3-carboxamid-phenyl)benzol-

dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 3-Brom-2,6-dimethoxy-benzamid

Ausbeute: 0,025 g (69 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 288 (100)

#### p', 2.5-Diamino-1-(2-chlor-4-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-chlor-4-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (74 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 264 (100)

43

## q'. 2.5-Diamino-1-(2,5-difluoro-4-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,5-difluoro-4-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (74 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 266 (100)

#### r'. 2.5-Diamino-1-(2-chlor-4-N-acetyl-amino-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 4-Brom-2-chlor-acetanilid

Ausbeute: 0.025 g (72 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 276 (100)

#### s'. 2,5-Diamino-1-(indol-5-vl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-indol

Ausbeute: 0,025 g ( 84 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 224(100)

#### t'. 2.5-Diamino-1-(3.5-dichlor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3,5-dichlor-benzol

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektren M<sup>+</sup> 253 (100)

#### u'. 2.5-Diamino-1-(2.4.5-trimethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,4,5-trimethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (84 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 227 (100)

#### v', 2.5-Diamino-1-(2.4-dimethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,4-dimethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (88 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 213 (100)

#### w'. 2,5-Diamino-1-(2,3-dimethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,3-dimethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 q (88 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 213 (100)

44

## x'. 2.5-Diamino-1-(3-fluor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-fluor-benzol

Ausbeute: 0,025 g (91 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 203 (100)

#### v'. 2.5-Diamino-1-(3-cvan-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-cyan-benzol

Ausbeute: 0,025 g (89 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 210 (100)

# z'. 2.5-Diamino-1-(3-methyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-methyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 92 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 199 (100)

# a". 2,5-Diamino-1-(3-hydroxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-hydroxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 92 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 201 (100)

# b". 2,5-Diamino-1-(3-aminomethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-aminomethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 214 (100)

#### c". 2,5-Diamino-1-(3-carbonsäure-ethylester-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 3-Brom-benzoesäure-ethylester

Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 257 (100)

#### d". 2,5-Diamino-1-(2-nitro-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-nitro-benzol

Ausbeute: 0,025 g (83% der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 230 (100)

45

## e". 2.5-Diamino-1-(2-fluor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-fluor-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 91 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 203 (100)

#### f'', 2.5-Diamino-1-(2-chlor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-chlor-benzol

Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 219 (100)

# g", 2.5-Diamino-1-(2-trifluormethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-trifluormethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 253 (100)

# h". 2.5-Diamino-1-(2-methyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 92 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 199 (100)

# i". 2.5-Diamino-1-(2-cyanmethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-cyanmethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (84 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 224 (100)

#### i", 2,5-Diamino-1-(4-ethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-ethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (88 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 213 (100)

#### k", 2,5-Diamino-1-(4-propyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-propyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (84 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 227 (100),

46

#### I". 2.5-Diamino-1-(4-isopropyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-isopropyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (84 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 227 (100)

#### m", 2,5-Diamino-1-(4-butyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-butyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (80 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 241 (100)

#### n". 2.5-Diamino-1-(4-ter-butyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-ter-butyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 80 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 241 (100)

#### o". 2.5-Diamino-1-(4-pentyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-pentyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (76 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 255 (100)

#### p". 2.5-Diamino-1-(4-acetyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-acetyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (84 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 227 (100)

#### a". 2.5-Diamino-1-(4-thiomethoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-thiomethoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (91 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 203 (100)

#### r''. 2,5-Diamino-1-(2-ethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-ethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (88 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 213 (100)

47

## s". 2.5-Diamino-1-(2-fluor-4-methyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-fluor-4-methyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 217 (100)

#### t". 2.5-Diamino-1-(2-methyl-5-fluor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-methyl-5-fluor-benzol

Ausbeute: 0,025 g (86 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 217 (100)

#### u". 2,5-Diamino-1-(2-thiomethoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-thiomethoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 231 (100)

#### v". 2.5-Diamino-1-(2.3-dichlor-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,3-dichlor-benzol

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektren M<sup>+</sup> 253 (100)

#### w", 2,5-Diamino-4-(4'-hvdroxy-biphenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 4-Brom-4'-hydroxy-biphenyl

Ausbeute: 0,025 g (72 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 277 (100)

#### x". 2.5-Djamino-1-(3-ethoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-ethoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (77 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 229 (100)

#### v". 2,5-Diamino-1-(4-(2-pyrrolidin-1-yl-ethoxy)-phenyl)benzol-

#### dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-(2-pyrrolidin-1-yl-ethoxy)-benzol

Ausbeute: 0,025 g (61 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 298 (100)

WO 99/59527

PCT/EP99/01084

48

# z". 2.5-Diamino-1-(4-(1-hydroxy-ethyl)-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-(1-hydroxy-ethyl)-benzol

Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 229 (100)

#### a"", 2.5-Diamino-1-(2.4-trifluormethyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2,4-trifluormethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (64 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 321 (100)

## b"". 2.5-Diamino-1-(2-fluor-5-acetyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-fluor-5-acetyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 245 (100)

#### c"", 2.5-Diamino-1-(3-fluor-4-methoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-fluor-4-methoxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (82 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 233 (100)

#### d"", 2,5-Diamino-1-(3-acetyl-4-hydroxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-acetyl-4-hydroxy-benzol

Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 243 (100)

#### e". 2,5-Diamino-1-(4-(2-hydroxyethyl)-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-(2-hydroxyethyl)-benzol

Ausbeute: 0,025 g (79 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 245 (100)

#### f". 2,5-Diamino-1-(4-(propyl-1-on)-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4(propyl-1-on)-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 80 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 241 (100)

49

# g"". 2.5-Diamino-1-(4-N.N'diisopropylaminomethyl-phenyl)benzol-

dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-4-N,N'-diisopropylaminomethyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g ( 61 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 298 (100)

h". 2.5-Diamino-1-(3-acetyl-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-3-acetyl-benzol

Ausbeute: 0,025 g (84 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 227 (100)

i'''. 2.5-Diamino-1-(2-(2-hydroxy-ethyl)-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 1-Brom-2-(2-hydroxy-ethyl)-benzol

Ausbeute: 0,025 g (83 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 229 (100)

i". 2.5-Diamino-1-(4-methoxy-phenyl)benzol-dihydrochlorid

Verwendete Bromderivat: 4-Brom-anisol

Ausbeute: 0,025 g ( 87 % der Theorie)

Masspektren MH<sup>+</sup> 215 (100)

# Beispiel 2: Synthese von 2.5-Diamino-4-methoxy-1-phenylbenzol\*2HCl

A) Synthese von 2-Amino-4-methoxy-5-nitro-1-phenylbenzol
2,02 g (0,01 mol) 4-Chlor-5-nitro-2-amino-anisol und 0,013 mol
Benzolborsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst.
Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium
(0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die
Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion
wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die
organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit

WO 99/59527

50

Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (8:1) gereinigt.

Ausbeute: 1,54g (= 63 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 105-109 °Celsius (gelbe Kristalle)

#### B) Synthese von 2,5-Diamino-4-methoxy-1-phenylbenzol\*2HCl

0,5g (2 mmol) 2-Amino-4-methoxy-5-nitro-1-phenylbenzol (A) werden in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%ig) bei 25 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und mit einem Überschuß an verdünnter Salzsäure versetzt. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer wird das ausgefallene Hydrochlorid abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,53 g (= 93 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 257-260 °Celsius (farblose Kristalle)

#### CHN-Analyse:

| $(C_{13}H_{16}N_2OCl_2)$ | % C   | % H  | -% N |
|--------------------------|-------|------|------|
| berechnet:               | 54,37 | 5,62 | 9,75 |
| gefunden:                | 54,09 | 5,42 | 9,62 |

#### Beispiel 3: Synthese von 2.5-Diamino-4-methyl-1-phenylbenzol\*2HCl

# A) Synthese von 2-Amino-4-methyl-5-nitro-1-phenylbenzol 1,87 g (0,01 mol) 5-Chlor-2-methyl-4-nitroanilin und 0,013 mol Benzolborsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium

51

(0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonatiösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (8:1) gereinigt.

Ausbeute: 2,05g (= 90 Prozent der Theorie)

NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 7,82 (s, 1H); 7,4-7,3 (m, 3H); 7,2 (d, 2H); 6,45 (s,

1H); 6,3 (s, 2H) 2,13 (s, 3H)

#### B) Synthese von 2.5-Diamino-4-methyl-1-phenylbenzol+2HCl

0,5g (2 mmol) 2-Amino-4-methyl-5-nitro-1-phenylbenzol (A) werden in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%ig) bei 25 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der theoretisch erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und mit einem Überschuß an verdünnter Salzsäure versetzt. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer wird das ausgefallene Hydrochlorid abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 0,50 g (= 93 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 263-265 °Celsius (farblose Kristalle)

#### CHN-Analyse:

| $(C_{13}H_{16}N_2Cl_2)$ | % C   | % H  | % N  |
|-------------------------|-------|------|------|
| berechnet:              | 54,37 | 5,62 | 9,75 |
| gefunden:               | 54,09 | 5,42 | 9,62 |

52

Beispiel 4: Synthese von 2-Alkylamino-5-amino-1-phenylbenzolen der allgemeinen Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

#### A) Synthese von 2-Fluor-5-nitro-1-phenylbenzol

1,75 g (0,01 mol) 3-Chlor-4-fluoro-nitrobenzol und 0,013 mol Benzolborsäure werden unter Argon in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,5 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium (0,0005 mol) und 13 ml 2N Kaliumcarbonatlösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80 °C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 100 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit verdünnter Natronlauge extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Toluol (10:1) gereinigt.

Ausbeute: 2,05 g (= 94 Prozent der Theorie)

NMR Spektrum (250 Mhz, CDCl<sub>3</sub>): 8,39 (dd, 1H); 8,25-8,21 (m, 1H); 7,57 (d, 2H); 7,5-7,46 (m, 3H);7,31 (t, 1H)

# B) Synthese von 2-Alkylamino-5-nitro-1-phenylbenzolen der Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

2,2 g (0,01 mol) 2-Fluor-5-nitro-1-phenylbenzol (A) werden in 25 ml Ethanol gelöst. Anschließend werden unter Rückfluß 0,05 mol des entsprechenden Amins zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in Wasser gegossen, die wässerige Phase mit Essigsäureethylester extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/ Essigsäureethylester (20:1) gereinigt.

WO 99/59527

53

#### a. 2-Dimethylamino-5-nitro-1-phenylbenzol

Verwendetes Amin: Dimethylamin

Ausbeute: 2,1 g (= 87 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 70-73 °Celsius (gelbe Kristalle)

# b. 2-Di-(2-hydroxyethyl)amino-5-nitro-1-phenylbenzol

Verwendetes Amin: Diethanolamin

Ausbeute: 0.5 g (= 18 Prozent der Theorie)

Oranges Öl

NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,13 (dd, 1H); 8,06 (d, 1H); 7,47-7,26 (m, 6H);

3,6-3,58 (m, 4H); 3,3-3,27 (m,4H)

#### c. 2-Pyrrolidino-5-nitro-1-phenylbenzol

Verwendetes Amin: Pyrrolidin

Ausbeute: 2,5 g (= 93 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 109-113 °Celsius (gelbe Kristalle)

# d. 2-(2-Hydroxyethyl)amino-5-nitro-1-phenylbenzol

Verwendetes Amin: Ethanolamin

Ausbeute: 2,5 g (= 96 Prozent der Theorie)

Oranges Öl

NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,14 (dd, 1H); 8,00 (s, 1H); 7,5-7,4 (m, 5H);

6,67 (d, 1H); 5,1 (s, 1H) 3,84-3,82 (dd, 2H);

3,4-3,37 (dd,2H)

#### e. 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-nitro-1-phenylbenzol

Verwendetes Amin: 2-Methoxyethylamin

Ausbeute: 2,6 g (= 96 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 93-95 °Celsius (gelbe Kristalle)

# f. 2-(2,3-Dihydroxypropyl)amino-5-nitro-1-phenylbenzol

Verwendetes Amin: 2,3-Dihydroxyprpylamin

Ausbeute: 2,6 g (= 90 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 127-131 °Celsius (orange Kristalle)

54

# C) Synthese von 2-Alkylamino-5-amino-1-phenylbenzolen der allgemeinen Formel (I) (Allgemeine Synthesevorschrift)

2 mmol 2-Alkylamino-5-nitro-1-phenylbenzol gemäß (B) werden in 30 ml Ethanol gelöst und unter Zusatz von 100 mg eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%ig) bei 25 °Celsius hydriert. Nach Aufnahme der erforderlichen Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert und mit einem Überschuß an verdünnter Salzsäure versetzt. Nach dem Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer wird das ausgefallene Hydrochlorid abfiltriert und getrocknet.

# a. 2-Dimethylamino-5-amino-1-phenylbenzol-dihydrochlorid

Ausbeute: 0,33 g (= 77 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 220-225°Celsius (farblose Kristalle)

# CHN-Analyse:

| $(C_{14}H_{18}N_2CI_2)$ | % C   | % H  | % N  |
|-------------------------|-------|------|------|
| berechnet:              | 58,96 | 6,36 | 9,82 |
| gefunden:               | 58.75 | 6,43 | 9,61 |

# b. 2-Di-(2-hydroxyethyl)amino-5-amino-1-phenylbenzo-dihydrochlorid

Ausbeute: 0,6 g (= 80 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 222-225°Celsius (farblose Kristalle)

#### CHN-Analyse:

| $(C_{16}H_{22}N_2O_2Cl_2)$ | % C   | % H  | % N  |
|----------------------------|-------|------|------|
| berechnet:                 | 55,66 | 6,42 | 8,11 |
| gefunden:                  | 55,21 | 6,21 | 7,96 |

### c. 2-Pyrrolidino-5-amino-1-phenylbenzol-dihydrochlorid

Ausbeute: 0,41 g (= 87 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 256-261°Celsius (farblose Kristalle)

55

# CHN-Analyse:

| $(C_{16}H_{20}N_2CI_2)$ | % C   | % H  | % N  |  |
|-------------------------|-------|------|------|--|
| berechnet:              | 61,74 | 6,48 | 9,00 |  |
| gefunden:               | 61,00 | 6,81 | 8,65 |  |

# d. 2-(2-Hvdroxyethyl)amino-5-amino-1-phenylbenzol-dihydrochlorid

Ausbeute: 0,47 g (= 92 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 210-213°Celsius (farblose Kristalle)

#### **CHN-Analyse:**

| $(C_{14}H_{18}N_2OCl_2)$ | % C   | % H  | % N  |
|--------------------------|-------|------|------|
| berechnet:               | 55,83 | 6,02 | 9,30 |
| gefunden:                | 55,71 | 6,25 | 9,43 |

# e. 2-(2-Methoxyethyl)amino-5-amino-1-phenylbenzol-dihydrochlorid

Ausbeute: 0,47 g (= 94 Prozent der Theorie)

Schmelzpunkt: 74°Celsius (Zersetzung) (farblose Kristalle)

#### CHN-Analyse:

| $C_{15}H_{20}N_2OCl_2)$ | % C   | % H  | % N  |
|-------------------------|-------|------|------|
| berechnet:              | 57,15 | 6,39 | 8,89 |
| gefunden:               | 56,82 | 7,04 | 8,63 |

# f. 2-(2.3-Dihydroxypropyl)amino-5-amino-1-phenylbenzol-dihydrochlorid

Ausbeute: 0,48 g (= 90 Prozent der Theorie)

Farbloses ÖI)

#### CHN-Analyse:

| $(C_{15}H_{20}N_2O_2CI_2xH_2O)$ |       | % C  | % H% N |
|---------------------------------|-------|------|--------|
| berechnet:                      | 51,58 | 6,35 | 8,02   |
| gefunden:                       | 52,18 | 6,8  | 7,87   |

#### Beispiele 5 bis 8: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

WO 99/59527

56

| 0,00125 mol    | Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1 |
|----------------|---|
| 0,00125 mol    | Kupplersubstanz gemäß Tabelle 1                   |
| 10,0 g         | Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)          |
| <b>1</b> 0,0 g | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)            |
| 10,0 g         | Isopropanol                                       |
| 0,3 g          | Ascorbinsäure                                     |
| ad 100,0 g     | Wasser  |

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

| Beispiel | Entwicklersubstanz der Formel (I)                              | Kupplersubstanz  | erhaltene<br>Färbung |
|----------|--|--|----------------------|
| 5        | 2,5-Diamino-1-<br>phenylbenzol*2HCl                            | 2-Amino-4-(2'-<br>hydroxyethyl)-<br>amino-anisolsulfat | dunkelblau           |
| 6        | 2,5-Diamino-1-<br>phenylbenzol+2HCl                            | Resorcin   | dunkelblond          |
| 7        | 2,5-Diamino-4-methyl-1-<br>(phenyl)benzol*2HCl                 | Resorcin   | dunkelblond          |
| 8        | 2-Di(2-Hydroxyethyl)-<br>amino-5-amino-1-<br>phenylbenzol*2HCl | 2-Amino-4-(2-<br>hydroxyethyl)-<br>amino-anisolsulfat  | blau                 |

09/02/2003, EAST Version: 1.04.0000

57

Beispiele 9 bis 14: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,00125 mol | Entwicklersubstanz der Formel (I) gemäß Tabelle 2 |
|-------------|---|
| 0,00125 mol | Kupplersubstanz gemäß Tabelle 2                   |
| 1,000 g     | Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)          |
| 1,000 g     | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)            |
| 1,000 g     | Ethanol   |
| 0,300 g     | Ascorbinsäure                                     |
| ad 100 g    | Wasser  |

58

Tabell 2:

| Beispiel | Entwicklersubstanz der    | Kupplersubstanz       | erhaltene   |
|----------|---------------------------|-----------------------|-------------|
|          | Formel (I)                |                       | Färbung     |
| 9        | 2,5-Diamino-1-(4-         | 1,3-Diamino-4-(2-     | dunkelblau  |
|          | hydroxy-phenyl)benzol     | hydroxyethoxy)-benzol |             |
|          | *2HCI                     |                       |             |
| 10       | 2,5-Diamino-1-(4-amino-   | Resorcin              | dunkelblond |
|          | phenyl)benzol *2HCl       |                       |             |
| 11       | 2,5-Diamino-1-(2-methyl-  | Resorcin              | dunkelblond |
|          | 4-hydroxy-phenyl)benzol   |                       |             |
|          | *2HCI                     |                       |             |
| 12       | 2,5-Diamino-1-(4-fluor-   | 1,3-Diamino-4-(2-     | dunkelblau  |
| •        | phenyl)benzol *2HCl       | hydroxyethoxy)-benzol |             |
| 13       | 2,5-Diamino-1-(3-methyl-  | Resorcin              | dunkelblond |
|          | phenyl)benzol *2HCl       |                       |             |
| 14       | 2,5-Diamino-1-(3-fluor-4- | 1,3-Diamino-4-(2-     | dunkelblau  |
|          | methoxy-phenyl)benzol     | hydroxyethoxy)-benzol |             |
|          | *2HCI                     |                       |             |

09/02/2003, EAST Version: 1.04.0000

59

Beispiel 15: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,160 g      | 2,5-Diamino-1-phenylbenzol+2HCl             |
|--------------|---|
| 0,160 g      | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol*sulfat |
| 0,137 g      | 1,3-Dihydroxy-benzol                        |
| 0,100 g      | 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol                |
| 0,100 g      | 2-Amino-5-methyl-phenol                     |
| 10,000 g     | Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)    |
| 10,000 g     | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)      |
| 10,000 g     | Isopropanol                                 |
| 0,300 g      | Ascorbinsäure                               |
| ad 100,000 g | Wasser                                      |

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine blonde Färbung erhalten.

09/02/2003, EAST Version: 1.04.0000

60

Beispiel 16: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,320 g      | 2,5-Diamino-1-phenylbenzol*2HCl          |
|--------------|--|
| 0,300 g      | 5-Amino-2-methylphenol                   |
| 0,600 g      | 4-Amino-3-methylphenol                   |
| 0,600 g      | 4-Amino-phenol                           |
| 0,100 g      | α-Naphtol                                |
| 0,200 g      | 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol     |
| 10,000 g     | Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung) |
| 10,000 g     | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)   |
| 10,000 g     | Isopropanol                              |
| 0,300 g      | Ascorbinsäure                            |
| ad 100,000 g | Wasser                                   |

61

Beispiel 17: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,320 g      | 2,5-Diamino-1-phenylbenzol+2HCl                |
|--------------|--|
| 0,040 g      | 5-Amino-2-methylphenol                         |
| 0,090 g      | 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat |
| 0,030 g      | 3-Aminophenol                                  |
| 0,030 g      | 1,3-Dihydroxy-benzol                           |
| 0,040 g      | 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol                   |
| 0,100 g      | 4-Amino-5-methylphenol                         |
| 0,200 g      | 2-Amino-3-methylphenol                         |
| 0,100 g      | 2-Amino-6-methylphenol-hydrochlorid            |
| 0,010 g      | 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin       |
| 0,020 g      | 2-Amino-4,6-dinitrophenol                      |
| 0,100 g      | 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol           |
| 10,000 g     | Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)       |
| 10,000 g     | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)         |
| 10,000 g     | Isopropanol                                    |
| 0,300 g      | Ascorbinsäure                                  |
| ad 100,000 g | Wasser   |
|              |  |

62

Beispiel 18: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,320 g      | 2,5-Diamino-1-phenylbenzol+2HCl          |
|--------------|--|
| 0,040 g      | 5-Amino-2-methylphenol                   |
| 0,050 g      | 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol   |
| 0,030 g      | 3-Aminophenol                            |
| 0,030 g      | 1,3-Dihydroxy-benzol                     |
| 0,040 g      | 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol             |
| 0,100 g      | 4-Amino-5-methylphenol                   |
| 0,200 g      | 2-Amino-3-methylphenol                   |
| 0,100 g      | 2-Amino-6-methylphenol-hydrochlorid      |
| 0,010 g      | 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin |
| 0,020 g      | 2-Amino-4,6-dinitrophenol                |
| 0,100 g      | 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol     |
| 10,000 g     | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)   |
| 10,000 g     | Isopropanol                              |
| 0,300 g      | Ascorbinsäure                            |
| ad 100,000 g | Wasser                                   |
|              |  |

63

Beispiel 19: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,220 g         | 2,5-Diamino-1-phenylbenzol*2HCl                |
|-----------------|--|
| 0,100 g         | 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)benzol*sulfat    |
| 0,020 g         | 5-Amino-2-methylphenol                         |
| 0 <b>,010</b> g | 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol         |
| 0,004 g         | 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat |
| 0 <b>,020</b> g | 1,3-Dihydroxy-benzol                           |
| 0,040 g         | 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol                   |
| 0,008 g         | 4-Amino-3-methylphenol                         |
| 10,000 g        | Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)       |
| 10,000 g        | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)         |
| 10,000 g        | Isopropanol                                    |
| 0,300 g         | Ascorbinsäure                                  |
| ad 100,000 g    | Wasser   |
|                 |  |

64

Beispiel 20: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,220 g      | 2,5-Diamino-1-phenylbenzol*2HCl                  |
|--------------|--|
| , 0,100 g    | 4-Di-(2-hydroxyethyl)amino-anilin-sulfat         |
| 0,020 g      | 5-Amino-2-methylphenol                           |
| 0,010 g      | 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol           |
| 0,015 g      | 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat   |
| 0,020 g      | 1,3-Dihydroxy-benzol                             |
| 0,040 g      | 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol                     |
| 0,008 g      | 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat |
| 10,000 g     | Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)         |
| 10,000 g     | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)           |
| 10,000 g     | Isopropanol                                      |
| 0,300 g      | Ascorbinsäure                                    |
| ad 100,000 g | Wasser   |
|              |  |

65

Beispiel 21: Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

| 0,320 g      | 2,5-Diamino-1-phenylbenzol*2HCl                |
|--------------|--|
| 0,020 g      | 5-Amino-2-methylphenol                         |
| 0,010 g      | 1,3-Diamino-4-(2-hydroxyethoxy)-benzol         |
| 0,015 g      | 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)-amino-anisolsulfat |
| 0,020 g      | 1,3-Dihydroxy-benzol                           |
| 0,040 g      | 1,3-Dihydroxy-2-methylbenzol                   |
| 0,008 g      | 4-Amino-2-(aminomethyl)phenol-dihydrochlorid   |
| 10,000 g     | Kaliumoleat (8prozentige wäßrige Lösung)       |
| 10,000 g     | Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)         |
| 10,000 g     | Isopropanol                                    |
| 0,300 g      | Ascorbinsäure                                  |
| ad 100,000 g | Wasser   |

30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °Celsius wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Das Haar hat eine braune Färbung erhalten.

Alle Gewichtsangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprozente dar.

09/02/2003, EAST Version: 1.04.0000

66

#### Patentansprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwicklersubstanz mindestens ein 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivat der allgemeinen Formel (I),

worin

R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander Wasserstoff, eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, eine  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_2$ - $C_4$ -Dihydroxyalkylgruppe oder eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy- $(C_1$ - $C_4$ )alkylgruppe darstellen, oder R1und R2 beziehungsweise R3 und R4 einen viergliedrigen bis achtglidrieger aliphatischen Ring bilden, wobei mindestens zwei der Reste R1 bis R4 Wasserstoff bedeuten;

**R5** gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe,einem Halogenatom, einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe, einer  $C_1$ - $C_4$ -Hydroxyalkylgruppe oder einer  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe ist;

R6,R7,R8,R9,R10 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>1</sub>-

67

C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylamino-gruppe, eine Dialkylaminogruppe, eine Trifluormethan-gruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, eine -C(O)CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe, eine C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Dihydroxyalkyl-gruppe, eine -CH=CHR11-Gruppe, eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-CO<sub>2</sub>R12-Gruppe oder eine -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-R13-Gruppe mit p= 1,2,3 oder 4, eine -C(R14)=NR15-Gruppe oder eine C(R17)H-NR18R19-Gruppe bedeuten, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R6 bis R10 eine -O-CH2-O-Brücke bilden;

R11 gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer Nitrogruppe, einer Aminogruppe, einer CO<sub>2</sub>R12-Gruppe oder einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe ist;
R12, R14 und R17 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe sind;

R13 gleich einer Aminogruppe oder einer Nitrilgruppe ist;

R15, R18 und R19 unabhängig voneinander gleich Wasserstoff, einer Hydroxygruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkylgruppe,

einer C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>-Dihydroxyalkylgruppe oder einem Rest der Formel ist; R16 gleich Wasserstoff, einer Aminogruppe oder einer Hydroxygruppe ist; oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthalten.

- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R5 gleich Wasserstoff ist.
- 3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R1 und R2 oder R3 und R4 gleich Wasserstoff sind.

- 4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste R1 bis R4 alle gleich Wasserstoff sind.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 4 der Reste R6 bis R10 gleich Wasserstoff sind und der 5. Rest gleich Wasserstoff, einer -C(O)H-Gruppe, einer -C(O)CH<sub>3</sub>-Gruppe, einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Gruppe oder einer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl-Gruppe ist.
- 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 2,5-Diamino-1-phenylbenzol; 2,5-Diamino-1-(3-nitro-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(4-methoxy-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-methoxy-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-amino-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(2-methyl-phenyl)-benzol; 2,5-Diamino-1-(3-methyl-phenyl)-benzol; 2,5-Diamino-1-(4-methyl-phenyl)benzol; 2,5-Diamino-1-(3-chlor-phenyl)benzol und 2,5-Diamino-1-(4-chlor-phenyl)benzol, oder deren physiologisch verträglichen Salzen.
- 7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20,0 Gewichtsprozent enthält.
- 8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es außer dem 1,4-Diaminobenzol-Derivat der Formel (I) zusätzlich mindestens eine weitere Entwicklersubstanz, welche ausgewählt ist aus 1,4-Diaminobenzol, 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, 4-Aminophenol und seinen Derivaten, 4,5-Diaminopyrazolderivaten und Tetraaminopyrimidinen, enthält.

- 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Oxidationsfärbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.,
- 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthält.
- 11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 aufweist.
- 12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer wäßrigen oder wäßrigalkoholischen Lösung, einer Creme, eines Gels oder einer Emulsion vorliegt.
- 13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfärbemittel ist.
- 14. 2,5-Diamino-1-phenylbenzol-Derivate gemäß Formel (I) aus Anspruch 1, in denen mindestens einer der Reste R1 bis R10 von Wasserstoff verschieden ist, oder deren physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze.